



[B] (11) KUULUTUSJULKAIKU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 66034

(45)

(51) Kv.Ik.3/Br.Cl³ D 21 C 11/04

(88) Kv. hukomies — Int. medlem

(21) Patentihakemus — Patentansökan

812053

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag

30.06.81

(23) Alkupäivä — Gälltighetsdag

30.06.81

(41) TeBot julkaisu — Brevit offentlig

31.12.82

(44) Nämä tiedot ovat julkaiseman pvm. —

Anledan utslag och utskriften publicerad

30.04.84

(32)(33)(31) Pyydetyt espooltaus — Begärda prioriterat

SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(71)(72) Allan Johansson, Rue des Latter, 1217 Mayrin, Sveitsi-Schweiz(CH)
Teemu Tanner, Kohmankaari 1 K 43, 33310 Tampere 31, Suomi-Finland(FI)

(74) Oy Kolster Ab

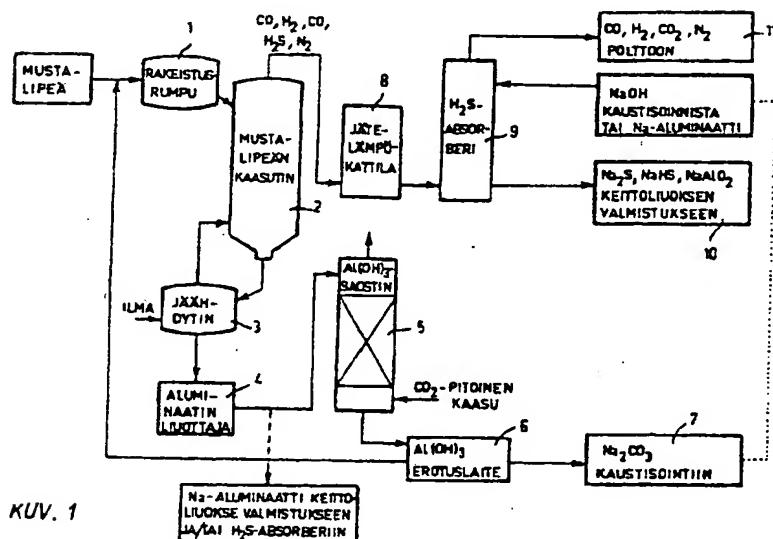
(54) Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteen-
ottamiseksi - Förfarande för framställning av cellulosa och
för återvinning av kemikalier

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää sulfaattijätelipeän kemi-
kaalien ja lämmön talteenottamiseksi, jolloin haihdu-
tettu mustaliped rakeistetaan kierrätetyyn Al(OH)₃:n
ja NaAlO₂:n tai TiO₂.n.H₂O:n ja Na₂TiO₃:n avulla,
jonka jälkeen rakeet syöttetään jätelipeän kaasuttimeen,
jossa lämpötila on 700-1250°C. Rakeet, jotka eivät
sisällä hiiltä, orgaanista ainesta tai rikkiä, poiste-
taan kaasuttimesta, jäähdystetään ilmallia ja murskataan,
jonka jälkeen osa muodostuneesta natriumaluminaatista
 tai natriumtitanaatista haluttaessa kierrätetään
rakeistukseen ja loput liuotetaan veteen. Tällöin muo-
dostuu joko NaOH:a ja TiO₂.n.H₂O:a, joka saostuu ja
palautetaan kiertoon, tai, käytettäessä Al(OH)₃-kiertoa,
alkalinen aluminaattiliuos, jota suoraan voidaan käyt-
tää H₂S:n absorptioliuoksesta ja keittoliuoksesta sulfaatti-
keitossa Al(OH)₃, voidaan myös saostaa liuoksesta ja
kierrättää takaisin rakeistukseen, jolloin jäljelle
jäävä, pääasiallisesti Na₂CO₃:a sisältävä emäliuos
johdetaan kaustisointiin. Jätelipeän kaasutuksesta saa-
tu kaasuseos jäähdystetään, jonka jälkeen H₂S absorboidaan
kaasusta NaOH-liuokseen tai suoraan alkaliseseen alumini-
naattiliuokseen. Saatu liuos johdetaan keittoliuoksen
valmistukseen ja polttokaasu poltetaan.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för återvinning av kemikalier och värme i sulfatavlut, varvid indunstad svartlut granuleras medelst cirkulerad Al(OH)_3 och NaAlO_2 eller $\text{TiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ och Na_2TiO_3 , varefter partiklarna tillförs en gasningsanordning för avlut, där temperaturen är $700-1250^\circ\text{C}$. Partiklarna, som ej innehåller kol, organiskt material eller svavel, avlägsnas från gasningsanordningen, avkyles med luft och krossas varefter en del av det bildade natriumaluminatet eller natriumtitatanatet om så önskas cirkuleras till granuleringen och resten lösas i vatten. Härvid bildas antingen NaOH och $\text{TiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$, som faller ut och återföres för cirkulation, eller, vid användning av Al(OH)_3 -cirkulation, en alkalisk aluminatlösning, som direkt kan användas som absorptionslösning för H_2S eller som kokvärtska i sulfatkoket. Al(OH)_3 kan även utfällas ur lösningen och återcirkuleras till granuleringen, varvid den resterande moderlösningen innehållande huvudsakligen Na_2CO_3 leds till kausticeringen. Gasblandningen, som erhållits vid gasningen av avluten, avkyles, varefter H_2S absorberas från gasen i en NaOH -lösning eller direkt i den alkaliska aluminatlösningen. Den erhållna lösningen leds till kokvärtskeframställningen och förbränningsgaserna brännes.



1
Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottamiseksi.

Keksintö koskee alkalista selluloosakeittoa, jossa keittokemikaaleina käytetään natriumaluminaattia ja natrium-sulfidia. Tarkemmin sanottuna eksintö koskee menetelmää selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottamiseksi, jolloin lehti- tai havupuu-haketta keitetään natrium-sulfidipitoisella natriumaluminaatin vesiliuoksella tavanomaisessa sulfaattiselluloosakeittimessä standardiolosuh-teissa. Menetelmälle on tunnusomaista, että keitosta erottuu jäteeliteä syötetään haihdutuksen jälkeen kaasutti-meen, jossa lämpötila on $700-1250^{\circ}\text{C}$, kuuma epäorgaaninen aines poistetaan kaasuttimesta, jäähdytetään kaasutukseen tarvittavalla ilmalla, murskataan ja liuotetaan veteen ja saatua alkalista aluminaattiliuosta käytetään kaasuttimessa tuotetun kaasun sisältämän H_2S :n absorptioliuksena, jolloin saadaan 1-4 paino-% Na_2S :a ja NaHS :a sekä 5-20 paino-% NaAlO_2 :a sisältävä liuos, joka soveltuu sellaisenaan ilman erillistä kaustisointia selluloosan keittoon, ja saatu rikkivedystä vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä keittokemikaalit ovat palautettavissa keittoon regeneroidussa muodossa ilman erillistä kaustisointivaihetta. Aluminaatin käyttö auto-kaustisoinnin apukemikaalina on sinäsä tunnettua sulfiitti-prosessissa, ns. Sonoco-menetelmässä (Cook, W.R. Tappi 57 (1974), 9, s. 94-96), sekä FI-patentijulkaisun 62 562 mukaisessa kaksivaihepolttossa. Aluminaattia on myös ehdo-tettu lisättäväksi rikkivapaaseen alkalikeittoon (ns. sooda-keitto) (ks. US-patentijulkaisu 2 601 110), jolloin kuitenkin noin puolet alkalista on lisättävä natriumhydroksidin muodossa, mikä tekee autokaustisoinnin mahdottomaksi.

Julkaisussa Paperi ja puu No 2, 1979, s. 98-103 todetaan, että natriumaluminaatti ei ole riittävän vahva emäs, jotta se voisi korvata natriumhydroksidin keitossa.

Julkaisussa Paperi ja puu No 3, 1978, s. 129-132 todetaan, että natriumaluminaatti-autokaustisointia voidaan käyttää vain rikittömässä keitossa.

- Seuraavassa viitataan liitteenä olevaan kuvioon 1,
- 5 jossa on esitetty Al(OH)_3 :n kierto ja jätelipeän kaasutus keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Keitosta 1 saatu haihdutettu mustalipeä 2 rakeisteetaan kierrätetyn Al(OH)_3 :n ja NaAlO_2 :n kanssa 10-20 mm:n rakeiksi rakeistusrummuissa 3, sinänsä tunnetulla tavalla, 10 minkä jälkeen rakeet syötetään jätelipeän kaasuttimeen 4, jossa lämpötila on $700-1250^\circ\text{C}$. Muodostuvan natriumaluminaatin korkean sulamispisteen vuoksi toimitaan koko ajan kiinteässä faasissa. Jätelipeän kaasutus on tunnettua tekniikkaa mm. SCA-Billerud-prosessista (STFI Meddelanden, 15 serie D7, 1976, s.- 132-138). Kuumat rakeet, jotka eivät enää sisällä orgaanista ainesta eikä rikkiä, poistetaan kaasuttimen pohjalta ja jäähdytetään esim. leijupetijäähdyttimellä 5. Jäähdytys suoritetaan ilmallalla, joka tarvitaan kaasutukseen. Tämän jälkeen rakeet murskataan ja 20 haluttaessa osa muodostuneesta natriumaluminaatista kierrätetään rakeistukseen 1. Loput natriumaluminaatista liuottetaan veteen 6 ja haluttaessa veteen liukanematon aines voidaan erottaa ja palauttaa kiertoon.

Jätelipeän kaasutuksesta saatu kaasuseos jäähdytetään 25 jätelämpökattilassa 7 ja mahdollisesti lisäksi suihku-jäähdyttämällä. H_2S absorboidaan suoraan alkaliseen alumiinaattiliuokseen. Tämä on tunnettua tekniikkaa, joka voidaan suorittaa erittäin pienin H_2S -häviöin. Absorptiolaitteessa 8 H_2S reagoi NaOH :n kanssa, jolloin saadaan liuos, joka sisältää 30 Na_2S , NaHS ja NaAlO_2 , H_2S -vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.

On yllättäen havaittu, että H_2S :n absorboinnista saatu liuos soveltuu sellaisenaan ilman erillistä kaustisointia selluloosan keittoliuokseksi. Näin voidaan sulfaat-tiselluloosaprosessin kemikaalikiertoa yksinkertaistaa keitto-tehon siitä kärsimättä, jolloin vältetään perinteellisen kaustisoinnin ja soodakattilan aiheuttamat korkeat investointikustannukset sekä jälkimmäiseen liittyvät käyttövaikeudet ja riskit.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on tunnettuihin menetelmiin se ero ja etu, että sulan muodostus jäteipeän kaasuttimessa vältetään. Natriumaluminaatin korkeasta sulamispisteestä johtuen toimitaan koko ajan kiinteässä 5 faassis. Tämän lisäksi voidaan ratkaisevasti vähentää sulfaattiprosessin investointikustannuksia aluminaatti-liuosta käytettäessä välttämällä täysin kaustisointi ja yksinkertaistamalla lämmön talteenotto mustalipeästä.

Seuraavat esimerkit valaisevat eksintöä:

10 ESIMERKKI 1 (vertailuesimerkki)

Tavallinen sulfaattiselluloosakeitto suoritettiin laboratorio-olosuhteissa seuraavasti:

Pyörivällä sekoittimella varustettuun 1 litran auto-
15 klaaviin lisättiin
100 g ilmankuivattua suomalaista mäntyhaketta
(kosteus 10%)
12,6 g NaOH
6,3 g Na₂S
20 3,5 g Na₂CO₃
350 g H₂O

Autoklaavi suljettiin ja keitto suoritettiin nostamalla lämpötila termosoidulla öljylämmityksellä 20°C:sta 80°C:een 0,5 tunnissa ja 80°C:sta 170°C:een 2,0 tinnissa. Reaktori 25 pidettiin lopullisessa keittolämpötilassa 170°C 1,5 tuntia. Autoklaavi jäähdyttiin tunnissa 60°C:een.

Reaktoriseos siirrettiin autoklaavista 2 l dekantte-
riin johon lisättiin 300 g kylmää vettä, minkä jälkeen kuidut erotettiin keittolipeästä suodattamalla. Erotettu selluloosa-
30 jae pestiin kaksi kertaa 5 litralla vettä, jonka jälkeen kuidut suodatettiin eroon ja kuivattiin 12 tuntia 105°C:ssa. Näin pesty ja kuivattu selluloosajae punnittiin ja todettiin sellusaannon mallikeitossa olleen 48,3 g. Saadun selluloosan ligniinipitoisuus määrättiin n.s. kappaluvun perusteella 35 (TAPPI standardi). Ligniinipitoisuus = 7,9%.

ESIMERKKI 2

Suoritettiin koekeitto laboratorio-olosuhteissa jossa alkalilisäys annosteltiin pelkästään natriumalumiinaattina. Sekä sulfiditeetti että kokonaisalkali keitto-
5 liuoksessa oli sama kuin vertailukeitossa (esimerkki 1).

Pyörivällä sekoittimella varustettuun 1 litran lämmittäävään autoklaaviin lisättiin siis:

100 g	ilmakuivattua suomalaista mäntyhaketta (kosteus 10%)
10	54 g Na AlO ₂
	12,6 g Na ₂ S
	3,5 g Na ₂ ^{CO} ₃
	750 g H ₂ O

Keitto suoritettiin käyttämällä samoja lämpötiloja
15 kuin esimerkissä 1.

Reaktion jälkeen reaktioseos siirrettiin 2 l dekantteriin kuten edellisessä esimerkissä, lisättiin 300 g kylmää vettä sekä erotettiin kuidut keittolipeästä suodattamalla. Eerotettu mustalipeä otettiin talteen myöhempia kokeita varten
20 ja selluloosajae pestiin ja kuivattiin kuten esimerkissä 1. Pestyn ja kuivatun sellun saannoksi saatuiin 55,6 g, kappaluku oli 66,2 ja vastaava ligniinipitoisuus oli 9,9%.

ESIMERKKI 3

25 Suoritettiin esimerkin 2 mukainen koekeitto käyttäen 100 g ilmakuivattua koivuhaketta (kosteus 9%) mäntyhakkeen asemesta. Pesun ja kuivauksen jälkeen todettiin sellusaanaksi 54,0 g, kappaluku oli 36,9 ja vastaava ligniinipitoisuus oli 5,5%.

30 Keiton jälkeen erottettu mustalipeä otettiin talteen jatkokoikeita varten.

ESIMERKKI 4

Kahdessa edellisessä esimerkissä 2 ja 3 erottettu mustalipeänäyte väkevöitiin sekä käsiteltiin keittokemikaalien regeneroimiseksi seuraavalla tavalla,

Väkevöinnin jälkeen mustalipeän koostumus oli:

43,2 g orgaanista ainesta, jossa oli 9% sodiumia
(3,9) g)

15 g Al(OH)_3

5 3,2 g Na_2SO_4

0,56 g NaOH

0,2 g Na_2S

80 g H_2O

Yllä oleva mustalipeänäyte kuivattiin 110°C :ssa,

10 jolloin saatiin kuiva-ainetta 61,5 g. 50 g tästä kuiva-aineesta jauhettiin ja hehkutettiin kaasutusuunissa pelkistävissä olosuhteissa (CO kaasuvirtaus 30 ml/min) nostamalla lämpötila 800°C :een 2 tunnissa ja pitämällä tuote 1/2 tuntia 800°C :ssa ennen jäähdyttämistä.

15 Kaasutusreaktorista poistuva kaasu pestiin johtamalla se 2-n NaOH liuoksen läpi (100 ml) mahdollisesti vapautuneen H_2S kaasun keräämiseksi. Hehkutusjäte 29 g liuotettiin 500 ml tislattua vettä ja liukenevaton hiilipitoinen jäähnös erotettiin suodattamalla, kuivattiin ja punnittiin. Tämä liukenevaton jäähnös (20 g) hehkutettiin posliiniupokkaassa 800°C :ssa hiilen poltamiseksi; veteen liukenevaton hehkutusjäte (4,9 g) otettiin alumiinioksidiiksi (Al_2O_3).

Hehkutusjätteen veteen liukeneva osuus analysoitiin.

Todettiin että vesiliuos ei sisältänyt karbonaatteja ja että 25 siihen liuennut Na_2SO_4 määrä oli 0,16 g vastaten n 6% näytteen alkuperäisestä sulfaattimäärästä.

Liuoksen Na_2S pitoisuus määrittiin titraamalla. Todettiin liuoksen sisältävän 1,2 g Na_2S mikä vastaa 2,2 g Na_2SO_4 (alkuperäisestä määrästä 2,6 g Na_2SO_4). Natriumhydroksidi-pesuliuoksesta löytyi 0,2 g natriumsulfaattia vastaava rikkivetymäärä. Puuttuva rikki oli ilmeisesti poistunut rikkivety-nä kaasuvirran mukana.

Liuoksen kokonaisalkali titrattiin. Tästä vähennettiin natriumsulfidin osuus, jolloin todettiin että alkaliniteetti 35 vastasi 0,087 mol NaOH. Tämän mukaan liuokseen oli liuennut 7,1 g Na Al O₂, (ylimääräinen alumiinihydroksidi esiiintyi kuten jo aikaisemmin todettiin liukenevattomassa jäähnök-sessä hehkutuksen jälkeen Al_2O_3 :na).

Ylläolevan mukaan veteen liuunneen osan koostumus kaasutuksen jälkeen oli:

7,1 g	NaAlO ₂	54 g
0,16 g	Na ₂ SO ₄	x 7,6 1,2
5 1,3 g	Na ₂ S	10,4

mikä vastaa lähes täsmälleen esimerkeissä 2 ja 3 käytettyä keittokemikaalikoostumusta.

ESIMERKKI 5

- 10 Suoritettiin esimerkin 4 mukainen koe, jossa kaasureaktorista poistuva kaasu pestiin H₂S:n talteenottamiseksi, johtamalla kaasu ensin aluminaattiliuoksen (200 ml) läpi, jonka koostumus oli
- | | |
|------|---------------------|
| 14 g | Na AlO ₂ |
|------|---------------------|
- 15 0,4 g Na₂SO₄
- | | |
|-------|------------------|
| 200 g | H ₂ O |
|-------|------------------|
- ja tämän jälkeen 2N NaOH-liuoksen (100 ml) läpi. Liuokset analysoitiin kokeen jälkeen, jolloin todettiin, että natriumaluminaattiliuos sisälsi 0,3 g natriumsulfaattia
- 20 vastaan natriumsulfidi(rikkivety)-määrä. Toisesta pesuliuoksesta (2N NaOH) ei löytynyt rikkiä.

66034

Patenttivaatimus

Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottamiseksi, jolloin lehti- tai havupuuuhaketta keitetään natriumsulfidipitoisella natriumaluminaatin vesi- liuoksella tavanomaisessa sulfaattiselluloosakeittimessä standardiolosuhteissa, tunnettu siitä, että keitosta erotettu jäteeliteä syötetään haihdutuksen jälkeen kaasuttimeen, jossa lämpötila on 700-1250°C, kuuma epä- 10 orgaaninen aines poistetaan kaasuttimesta, jäähdytetään kaasutukseen tarvittavalla ilmallalla, murskataan ja liuotetaan veteen ja saatua alkalista aluminaattiliuosta käytetään kaa- suttimessa tuotetun kaasun sisältämän H₂S:n absorptioliuok- sena, jolloin saadaan 1-4 paino-% Na₂S:a ja NaHS:a sekä 15 5-20 paino-% NaAlO₂:a sisältävä liuos, joka soveltuu sellaisenaan ilman erillistä kaustisointia selluloosan keittoon, ja saatu rikkivedystä vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.